

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-91240
(P2000-91240A)

(43)公開日 平成12年3月31日(2000.3.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	4 G 0 7 7
C 3 0 B 25/12		C 3 0 B 25/12	5 F 0 4 5
	25/14	25/14	5 F 1 0 3
H 0 1 L 21/203		H 0 1 L 21/203	Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-259878

(22)出願日 平成10年9月14日(1998.9.14)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 能澤 克弥

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 久保 実

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

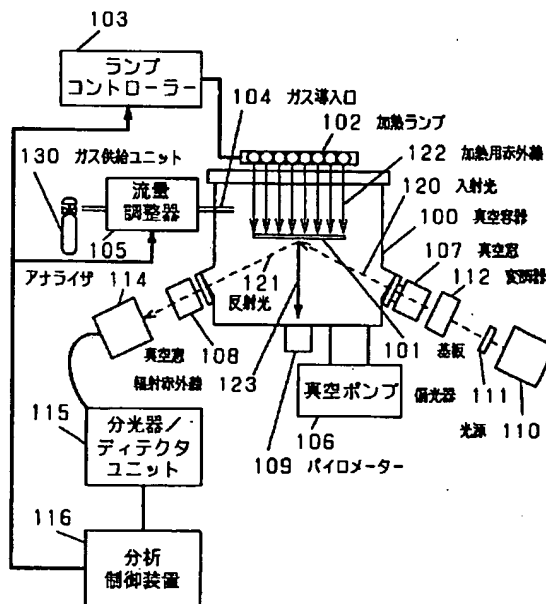
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 結晶成長装置および半導体素子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 結晶成長よりも高温が必要である結晶成長前の酸化膜除去工程において、デバイス特性を維持できる結晶成長装置と半導体素子の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 基板加熱装置と偏光解析装置を有する単結晶のエピタキシャル成長が可能な結晶成長装置において、偏光解析装置の信号により基板温度または結晶成長装置に導入する気体の流量もしくは圧力を自動で制御する。すなわち、エリブソメトリにより保護酸化膜の除去過程をモニタリングする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】基板加熱装置と偏光解析装置を有する単結晶のエピタキシャル成長が可能な結晶成長装置であって、偏光解析装置の信号により基板温度または結晶成長装置に導入する気体の流量もしくは圧力を自動で制御する機構を有することを特徴とする結晶成長装置。

【請求項 2】基板表面に酸化膜が存在する状態で結晶成長装置に導入し、結晶成長開始前に酸化膜を除去する工程を有する半導体素子の製造方法であって、酸化膜の除去完了を偏光解析装置により検出し、基板温度を低下させるか、結晶成長装置に導入する気体の流量または圧力を変化させることを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項 3】酸化膜除去過程において、酸化膜除去反応を促進させる気体を結晶成長装置内に導入することを特徴とする請求項 2 に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項 4】酸化膜除去反応を促進させる気体が、ジシラン、シラン等の Si を含む気体であることを特徴とする請求項 3 に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項 5】酸化膜除去反応を促進させる気体が、ゲルマン等の Ge を含む気体であることを特徴とする請求項 3 に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項 6】酸化膜除去反応を促進させる気体が、水素であることを特徴とする請求項 3 に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項 7】酸化膜除去反応を促進させる気体として、複数種類の混合気体を用いることを特徴とする請求項 3 に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項 8】酸化膜除去工程の少なくとも終盤において、除去完了まで基板温度を一定に保つことを特徴とする請求項 2 に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項 9】偏光解析装置の測定に、3.5 eV 以下のエネルギーの光を用いることを特徴とする請求項 2 に記載の半導体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、結晶成長を用いる半導体装置の製造工程およびその製造装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ヘテロバイポーラトランジスタ等の高性能半導体デバイスの作成方法として、基板等の結晶に対し、結晶工学的に連続に結晶を成長させる、エピタキシャル成長技術が注目されている。固体ソースを用いる MBE 法の場合でも、気体ソースを用いる UHV-CVD 法の場合でも、共にエピタキシャル成長を開始する時点で、結晶表面に酸化膜が存在した場合、この不純物が結晶欠陥や電気的特性劣化の原因となる。したがって、結晶成長開始時には結晶表面から酸化膜を除去しておかなければならない。

【0003】しかし、Si 基板表面は化学的に非常に活

性が高く、容易に大気中の酸素と反応し、いわゆる自然酸化膜を形成する。この自然酸化膜が存在している状態では、基板上に良好な結晶を成長させることが出来ない。そこで、結晶成長装置内での加熱か、塩酸ガスによるエッチングにより、結晶成長前に酸化膜を除去することが行われている。

【0004】しかし、単純な Si 基板上に結晶成長を行う場合には問題にならなかったこれらの清浄化方法であるが、より高度なデバイスを作製する際に用いられる、既に構造が作り込まれている基板に対し結晶成長を行う場合には、エッチング処理がその構造を壊すため用いることが出来ない。また加熱処理の場合においても、不純物拡散の抑制等の観点から、加熱の低温短時間化が強く要望されている。

【0005】酸化膜除去処理の低温短時間化方法の一つが、薬液処理により故意に形成した酸化膜を用いる保護酸化膜法である。

【0006】Si 基板をアンモニア過酸化水素等の薬液で処理した際に表面に形成されるケミカルオキシドは、自然酸化膜よりも結晶成長装置内で低温短時間に除去することが可能である。また、このケミカル酸化膜は、自然酸化膜よりもやや厚く Si 表面を被覆しており、Si 結晶と炭素等の他の不純物が直接反応することを抑制する。また、酸化膜上に付着した不純物は、酸化膜ごと容易に除去することができる。したがって、結晶成長装置内でケミカルオキシドを除去すれば、容易に酸化膜の無い清浄表面を得ることができる。

【0007】なお、保護酸化膜法の詳細については、Ishizaka および Shiraki の 1986 年に Journal of Electrochemical Society 誌 666 頁に掲載された論文や、Tatsumi らの 1985 年の Japanese Journal of Applied Physics Vol. 24, No. 4 の L227 に掲載された論文に記載されている。

【0008】保護酸化膜法はその原理上、結晶成長装置内において、必ず酸化膜を除去しなければならない。ケミカルオキシドといえども、除去するためには加熱処理が必要であり、その除去が不十分な場合、結晶欠陥が発生することは自然酸化膜と同様である。

【0009】先の Ishizaka および Shiraki らの論文の場合、真空中 710℃ 40 分間の加熱により酸化膜を除去している。

【0010】自然酸化膜の場合でも、保護酸化膜法で用いるケミカルオキシドの場合でも、真空容器内で加熱処理を行う必要があり、かつ、その処理温度 (700℃ ~ 1200℃) は一般的に結晶成長に用いられる温度 (450℃ ~ 600℃) に比べ高い。デバイス作成上の観点からは、その加熱時間を出来る限り短時間化することが要望されている。

【0011】酸化膜除去のための加熱を必要最小限に留めるには、酸化膜が除去されたことを検出する装置を用い、酸化膜除去完了後直ちに基板温度を低下させ、不必要な長時間加熱加熱を避けることが有効である。図2に示すように、IshizakaおよびShirakiらは、オージェ電子分光法（以下AES）をもちいて酸化膜厚の変化を観察している。しかしながら、AESは評価サンプルに電子線を照射し、放出される二次電子のエネルギーを測定する方法であるために、基本的に真空中でしか用いることができない。また、同一の真空容器で測定を行っているとはいえ、15分ごとの測定結果しか示しておらず、完全に動的に観察した結果出るとはいえない。

【0012】（エリブソメトリ）これに対し、サンプルに偏光した光を照射し、反射光の偏光状態を測定するエリブソメトリは、測定に光のみを使用するために、原理上CVD等のガス雰囲気プロセス下においても使用することができる観察方法である。

【0013】エリブソメトリで測定する2種の観測量（ Ψ , Δ ）は、サンプルの基板の種類、サンプルの温度、基板上の薄膜の組成、膜厚、ラフネス等の変化に敏感に反応し、酸化膜の除去過程を検出可能である。

【0014】このエリブソメトリを用い、Si酸化膜の除去過程を観察した例は、Pickeringらにより1995年のJournal of vacuum science and technology 誌A13号740頁に報告されている。その論文に掲載されている酸化膜除去前後のエリブソより求めた基板の屈折率 n の変化を示す図を図3に示しておく。彼らは、基板温度を上昇させながら酸化膜を除去しているために、酸化膜除去にともなう n の変化のほかに、基板温度変化にともなう変化も重なっている。26minから26.5minにかけての急激な変化が酸化膜除去に対応するものと思われる。なお、彼らの場合、酸化膜除去は真空中で行っている。

【0015】以上のように、酸化膜の除去過程を動的に観察した報告例はすべて真空中のものである。これに対し、Si酸化膜の脱離反応が Si_2H_6 や SiH_4 といったSiを含む気体雰囲気下や、Geを含む GeH_4 等の気体雰囲気下、もしくは水素雰囲気下で加速されることが、酸化膜除去処理後、結晶成長装置から取り出して評価する方法により確認されている。

【0016】しかし、結晶成長装置外の装置により評価する方法では、本当に必要最小限の時間だけ加熱処理を行うことは不可能である。有限回の試行により求められた、基板ごとのばらつきに対応できるだけ余裕をみた時間加熱しなければならない。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】Si基板上に良好な結晶を成長させるためには、酸化膜を完全に除去しなけれ

ばならないが、この酸化膜の除去には一般的に結晶成長温度よりも高温での加熱処理が必要である。デバイスの特性を確保するためには酸化膜除去のための加熱処理はできる限り短時間化することが強く要望されている。

【0018】しかしながら、酸化膜の除去過程の動的観察は従来真空中でしか行われていなかった。

【0019】従って、酸化膜の除去に有効と考えられている装置内の気相雰囲気制御を行いながら、酸化膜の除去過程を動的にモニタリングする技術はいまだ報告例が無く、除去過程の制御は行われていなかった。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は、エリブソメトリにより保護酸化膜の除去過程をモニタリングし、結晶成長装置の制御を行うことにより上記問題を解決する。

【0021】

【発明の実施の形態】（装置構成）図1にエリブソ装置を装備した結晶装置の構成図を示す。

【0022】結晶成長装置部分は、真空容器100、基板を加熱する加熱ランプ102、ランプを制御し基板温度を調整するためのランプコントローラー103、真空容器にガスを導入するガス導入口104、ガスの流量を調整する流量調整器105、真空ポンプ106、基板温度測定用のパイロメーター109からなる。また、この結晶成長装置にガスを供給するためにガス供給ユニットを流量調整器105に接続している。

【0023】エリブソ部分は、光源110、入射光の偏光状態を調整する偏光器111、入射光強度に変調を加える変調器112、サンプルからの反射光を受け取るアナライザ114、分光を行い信号強度を測定するディテクタユニット115、ディテクタで測定した信号からエリブソの基本的測定量である Ψ , Δ を計算し条件判断し各装置に制御信号を送り出す分析制御装置116からなる。

【0024】なお、本装置は真空容器内のサンプルを観察するために、真空容器内に入射光120を導くための真空窓107と、真空容器から反射光121を取り出すための真空窓108を装備している。真空窓107及び108は、エリブソ測定用に市販されている低歪み真空窓を用いることが好ましい。

【0025】本実施の形態の場合、複数の波長で測定を行うことが可能な分光エリブソ装置を用いているために、光源110に波長に広がりを持つ物を用い、ディテクタユニットにも分光機能を持ったものを使用しているが、本発明は単一の波長のみを使用したエリブソ装置でも実施可能であり、その場合は光源110およびディテクタユニットは単一波長対応のものを使用可能となり装置を簡略化することができる。

【0026】（エリブソメトリを用いた保護酸化膜の除去過程の観測例）図4に、実際に結晶成長装置内のサンプルの保護酸化膜除去過程をエリブソにより観察した結

果を示す。

【0027】サンプルには、70℃のアンモニアと過酸化水素と純水の1:6:20の混合溶液に1分間浸すことにより形成した保護酸化膜付きのSi基板を用い、真空容器内で急激に800℃まで加熱し30分間保持した後に室温まで冷却し、その間の変化を2.5eVのエネルギーを持つ光を用いエリプソにより観察した。この実験は保護酸化膜の除去過程の観察がエリプソにより可能であることを示すためにおこなったものである。従って、800℃、30分間の加熱後結晶成長を行わずに冷却

10 している。

【0028】加熱は室温状態から、約150secに開始し、約150秒程度で800℃に到達した。150~300secにみられる Ψ 、 Δ の急激な変化は、主として基板温度の変化によるものである。800℃に基板温度を一定に保った300~2100秒の30分間のうち、最初の400秒程度の間だけ、酸化膜厚の減少に伴い Ψ および Δ が変化しており、酸化膜の除去が完了した時点で Ψ および Δ の変化が無くなっている。特に酸化膜除去完了前後での Δ の時間変動率の変化が顕著である。

20 【0029】この図より明らかなように、エリプソにより、結晶成長装置内の保護酸化膜の除去完了を検出することができる。

【0030】(Si₂H₆雰囲気下での酸化膜除去例) 次に同様の基板を、真空容器の中で酸化膜を除去する際に、800℃に保持した期間のうち税所の2分間のみ真空容器に1sccmの微量のSi₂H₆を導入した際のエリプソの信号変化を図5に示す。図に示す結果はやはりエネルギー2.5eVのものである。加熱プロファイルは図4に示した真空中での加熱実験と同様であるので、0

30 ~300secおよび、2100sec以上の信号変化はやはり基板温度変化に伴うものである。

【0031】ここでもやはり、800℃での加熱初期に酸化膜除去に伴う Ψ 、 Δ の変化が観測されているが、その変化時間、つまり酸化膜の除去に要している時間が真空中で加熱した際の400secに対し、200sec以下に短縮されているのがわかる。これはSi₂H₆により酸化膜除去過程が加速されたためである。

【0032】このように、Si₂H₆雰囲気下において酸化膜除去過程が真空中よりも早く進行することが今回初めて、動的に観察された。つまり、我々が用いたようなエリプソ装置を用いれば、従来の電子線を用いたモニタリング機構では不可能であった、気相中でも、酸化膜除去工程を動的に観察することができると示された。

【0033】今回、気相雰囲気においても酸化膜除去過程を動的にモニタリングすることが可能であることが示されたため、酸化膜の除去の完了を検出し、必要以上の基板高温加熱を停止し、保護酸化膜除去のために結晶成長装置に導入していたガスの供給を停止することが可能となった。

【0034】(測定に用いる波長) 図5に示した実験の際、複数のエネルギーで同時に Ψ 、 Δ を測定した。その中で代表的なエネルギーの Δ の変化を図6に示す。ここに示したすべてのエネルギーにおいて、酸化膜除去にともなう信号の変化が見られているが、3.5eV以上のエネルギーの場合変化が緩やかである。従って、3eV以下のエネルギーを用いたほうが酸化膜除去完了を検知しやすいことがわかる。

【0035】(プロセス実施形態) 次に、本発明を使用した結晶成長プロセス全体の流れについて説明する。

【0036】まず、基板を硫酸過酸化水素混合液により洗浄を行い、金属および有機物不純物を除去する。次に水洗により十分に薬液を除去した後、アンモニア過酸化水素系薬液により表面不純物を除去し、水洗をおこなう。

【0037】これらの洗浄処理は、清浄なSi表面を得るためにおこなうので、IshizakaおよびShirakiらの論文にあるような有機系や硝酸系といった別の薬液を使用する工程に置き換えても本発明の実施には影響を与えない。

【0038】洗浄が終了した段階では、表面に酸化膜が形成されている場合があるので、均質な保護酸化膜を形成するために、一旦基板を3%程度の希フッ酸に30秒程度浸し、表面の酸化膜をすべて除去する。フッ酸処理後のウェハを軽く純水でリンスし、表面が撥水性を示すことを確認する。十分な撥水性が選られていない場合、酸化膜が残存している可能性があるために、フッ酸処理、水洗を繰り返す。

【0039】純水リンスが終了し、撥水性を示しているウェハを薬液処理することにより保護酸化膜を形成する。

【0040】保護酸化膜の形成に使用できる薬剤としては、主にアンモニア過酸化水素水溶液系の薬剤と、塩酸過酸化水素系の薬液が存在するが、後者は処理後成長した結晶層に欠陥が発生しやすい傾向があるために、アンモニア過酸化水素水溶液系を使用する方が良好な結晶を成長させやすい。

【0041】薬液は、アンモニア1、過酸化水素6、純水20の体積比で混合した物を使用することができる。薬液温度は70℃程度が良い。この薬液に1分基板を浸すことにより、基板表面に15~20オングストローム程度

40 程度の厚みの酸化膜が形成される。

【0042】保護酸化膜を形成したウェハの表面に薬液が残存しないように純水でリンスを行い、室素等により乾燥を行った後、結晶成長装置に搬送し装填する。

【0043】結晶成長室の超高真空状態を保持するために、基板は一旦ロードロック室に挿入する。真空度が大気圧から 3×10^{-7} Torr程度まで向上したのち、ロードロックから結晶成長室に搬送する。

50 【0044】成長室の真空度が 10^{-10} Torr程度ま

で向上した時点で、加熱処理を開始する。成長室内での基板温度とガス流量の変化を図7に示しておく。

【0045】我々の装置では300℃以上の温度域で使用可能なパイロメーターを用いて基板温度を測定しているために、300℃まで2分程度に急速に加熱する。

【0046】次に基板を800℃程度まで加熱する。図4等に示した実験の場合、酸化膜除去過程の物理現象を明らかとするために、800℃まで急激に加熱したが、実際のデバイスの作成の際には、この段階であり急激に温度を上昇させすぎると、基板に熱歪み加わりスリップラインが発生したり恐れがあるために、20～50℃/min程度に温度上昇率を抑えることが好ましい。

【0047】次に、保護酸化膜の除去過程に移る。保護酸化膜はおよそ710℃以上であれば除去可能であるが、低温になればなるほど除去に時間を要し、高温であれば不純物プロファイルの変化等により素子特性が劣化する恐れがある。そこで、本実施の形態の場合800℃で除去を行う。本実施の形態では短時間で酸化膜を除去するために800℃に達した時点から1sccmのSi₂H₆を結晶成長装置内に導入し始める。

【0048】エリプソの信号は、酸化膜の除去以外にも、基板温度変化によっても変化するために、完了前後で基板温度は一定に保っておいたほうが酸化膜除去完了に伴う信号変化を検出することが容易になる。したがって、本実施の形態では酸化膜の除去が完了するまで800℃に基板温度を保つ。この間、酸化膜除去に伴い、 Δ が変化し、酸化膜除去完了に伴い、特に Δ の変化が急激に緩やかになるので、この変化をもとに酸化膜除去完了をエリプソで検出する。

【0049】なお、基板温度変化を考慮に入れ、信号変化を解析すれば温度変化中でも酸化膜除去点の検出は可能である。

【0050】エリプソで酸化膜の除去を感知した時点で、制御信号がランプコントローラー103及び流量調整器105に送られ、基板の結晶成長に適した温度までの冷却を開始し、かつ酸化膜除去のため真空容器100へ導入していたSi₂H₆の供給を停止させる。この制御は機械的に自動で処理を行わせることができる。ただし、自動制御でなくとも、エリプソの信号をもとに、人間が判断を行いランプコントローラーおよび流量調整器の設定を変更しても良い。

【0051】結晶成長に適した温度(450℃～600℃程度)に達した時点で真空容器100に結晶成長のためのソースガス(Siを成長させる場合はSiH₄もしくはSi₂H₆等、SiGeを成長させる場合はSiのソースに加えGeH₄)を供給する。

【0052】エリプソは、酸化膜の除去過程の検出のみならず、基板上に成長させた薄膜の組成および膜厚の評価にも用いることができる。したがって、エリプソ装置は酸化膜の除去過程から結晶成長過程の制御にまで使用

可能である。この点でも、ガスソースを用いる結晶成長中では使用できなかったAES等の従来の酸化膜除去過程検出技術に比べ優れている。

【0053】なお、本実施の形態の場合Si₂H₆雰囲気下において酸化膜を除去したが、これはSiH₄やH₂等の他の気体やそれらの混合気体を用いても良く、また真空中で処理しても良い。真空中で除去を行った場合、ランプコントローラーの制御のみを行えばよい。

【0054】

10 【発明の効果】エリプソ装置をもちいることにより、Si₂H₆等のガス雰囲気下においても、酸化膜の除去完了を検出することが可能となり、酸化膜除去過程から次の結晶成長過程に移る際の基板温度制御、ガス流量の制御を適切に行うことが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態における結晶成長装置の構成を示す概略図

【図2】AESを用いて測定した酸化膜厚の時間変化を示す図

20 【図3】Pickeringらの論文に掲載された酸化膜除去前後のエリプソにより測定された屈折率の変化を示す図

【図4】真空中での保護酸化膜の除去過程中的エリプソの測定データの時間変化を示す図

【図5】Si₂H₆雰囲気下での保護酸化膜の除去過程中的エリプソの測定データの時間変化結晶成長における基板温度、ガス流量制御例を示す図

【図6】測定波長(エネルギー)の違いによる Δ の違いを示す図

30 【図7】結晶成長における基板温度、ガス流量制御例を示す図

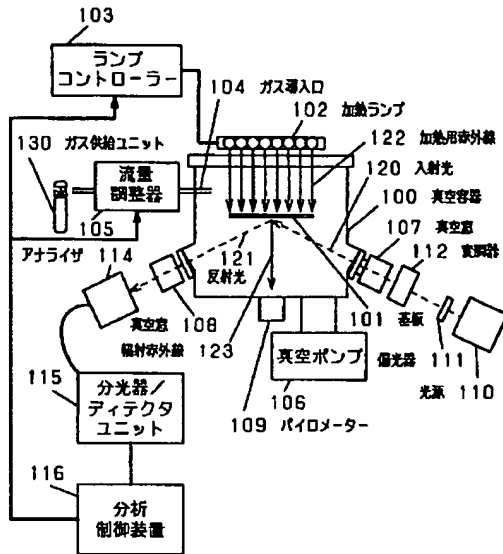
【符号の説明】

- 101 基板
- 102 加熱ランプ
- 103 ランプコントローラー
- 104 ガス導入口
- 105 流量調整器
- 106 真空ポンプ
- 107, 108 真空窓
- 40 109 パイロメーター
- 110 光源
- 111 偏光器
- 112 変調器
- 114 アナライザ
- 115 分光器/ディテクタユニット
- 116 分析制御装置
- 120 入射光
- 121 反射光
- 122 加熱用赤外線
- 50 123 輻射赤外線

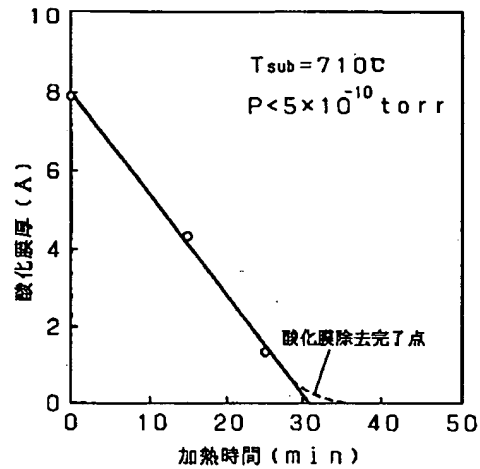
130 ガス供給ユニット
701 基板温度

702 ジシラン流量
703 ゲルマン流量

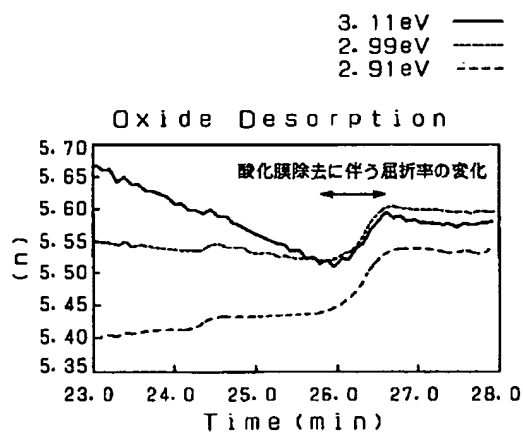
【図1】



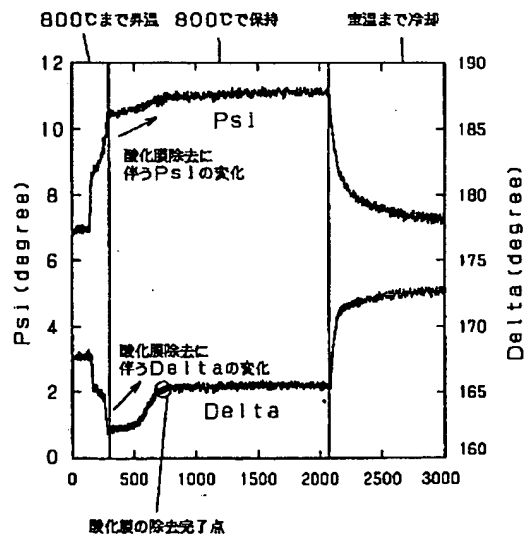
【図2】



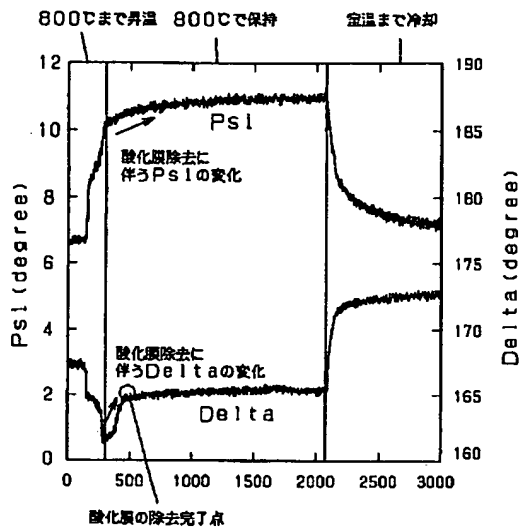
【図3】



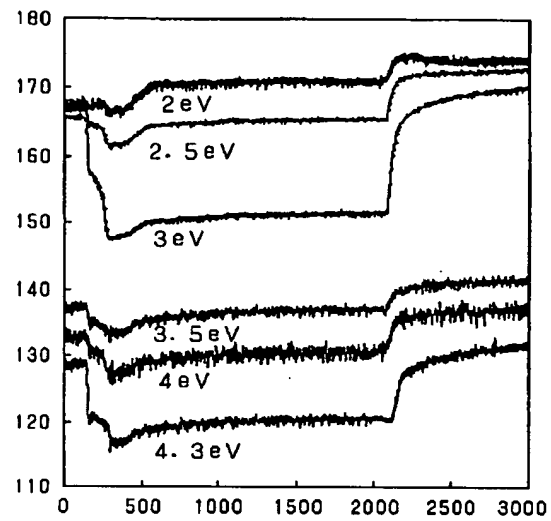
【図4】



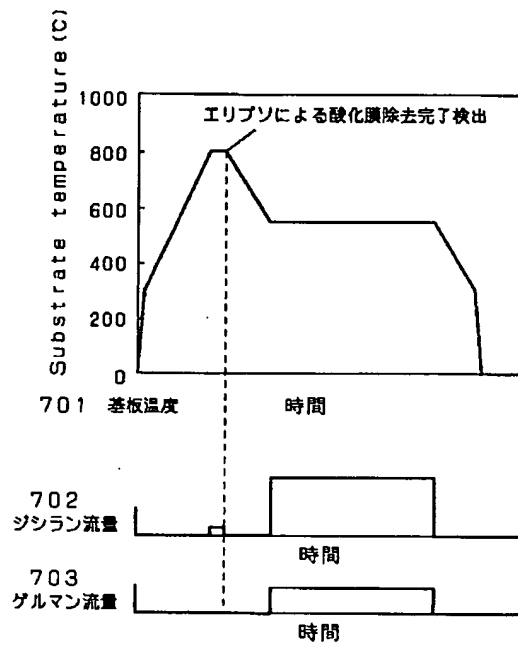
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 齋藤 徹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 4G077 AA02 BA04 ED06 EG16 EG21
EH10 FB05 FG04 FG17 HA06
TG04 TH00
5F045 AA03 AA06 AB02 AC01 AD08
AD09 AD10 AE01 AF03 BB12
DP04 EB14 EB15 EK12 EK13
GB01 GB02 HA06
5F103 BB43 BB53 DD16 GG01 HH03
PP03 PP20 RR10